

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

#3

A

10-29-93



Bescheinigung

Die HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT in 6230 Frankfurt hat eine Patentanmeldung unter der Bezeichnung

"Polyolefin-Formmasse mit breitem Schmelzbereich,
Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwen-
dung"

am 12. September 1992 beim Deutschen Patentamt eingereicht.

Das angeheftete Stück ist eine richtige und genaue Wie-
dergabe der ursprünglichen Unterlage dieser Patentanmeldung.

Die Anmeldung hat im Deutschen Patentamt vorläufig die
Symbole C 08 F 10/00, C 08 F 32/02, C 08 F 4/646,
C 08 F 4/649 und C 08 L 23/02 der Internationalen Patent-
klassifikation erhalten.

München, den 29. Juni 1993

Der Präsident des Deutschen Patentamts

Im Auftrag

Aktenzeichen: P 42 30 530.6

K. Konvalin

BEST AVAILABLE COPY

Beschreibung

5 Polyolefin-Formmasse mit breitem Schmelzbereich, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung

10 Mit Metallocen-Aluminoxan-Katalysatorsystemen können Polyolefine oder Polyolefincopolymere prinzipbedingt mit scharfem Schmelzpunkt hergestellt werden. Solche Produkte sind beispielsweise für Dünnwandsspritzguß oder Präzisionsspritzguß sehr gut geeignet. Es ergeben sich dadurch sehr kleine Zykluszeiten pro Spritzteil.

15 Für eine Vielzahl von Anwendungen hingegen, wie etwa Tiefziehen, Blasformen, Extrusion, Spritz-Streck-Blasen oder für bestimmte Folienanwendungen ist ein Polyolefin mit einem solch scharfen Schmelz- und Kristallisationsbereich ungeeignet.

20 Beim Tiefziehen führt ein solches Produkt zu Verfahrensproblemen und beispielsweise zu Formteilen mit ungleichen Wanddicken. Bei Folienanwendungen ist beispielsweise eine Siegelung oder Verstreckung bei einem Produkt mit scharfem Schmelzpunkt problematisch. Gefordert wird für solche Anwendungen ein Polyolefin mit einem breiten Schmelzbereich.

25 Die Aufgabe bestand somit darin, nach einem Verfahren zu suchen, das es ermöglicht, Polyolefine mit breitem Schmelzbereich herzustellen. Gelöst wurde die Aufgabe durch Polymerisation oder Copolymerisation des Olefins oder der Olefine mit mindestens zwei verschiedenen Metallocenen.

30 Bei einer bestimmten Polymerisationstemperatur erzeugt aufgrund seiner Stereospezifität jeder Metallocenkatalysatortyp ein Polyolefin mit einem bestimmten Schmelzpunkt. Überraschend wurde nun gefunden, daß eine

Mischung von mindestens zwei Metallocenen, die jeweils in ihren Schmelzpunkten stark unterschiedliche Polyolefine erzeugen, eine Polyolefinmischung erzeugen, die nicht wie erwartet einen Mischschmelzpunkt oder einen noch unter dem Schmelzpunkt der niedriger schmelzenden Komponente liegenden Schmelzpunkt aufweist, sondern daß ein Polymerprodukt erhalten wird, das zwei Schmelzpunkte besitzt. Der mittels DSC ("differential scanning calorimeter")-Spektrum ermittelte Schmelzbereich ist im direkten Vergleich mit den getrennten Polymeren deutlich verbreitert oder sogar bimodal, und das Produkt weist bei der Verarbeitung zu Formteilen die oben bereits diskutierten Vorteile auf.

10 Darüber hinaus wurde gefunden, daß das Mischen von Polyolefinen mit unterschiedlichen Schmelzpunkten beispielsweise durch Extrusion ebenfalls zu einem Produkt führt, das einen breiten bimodalen oder multimodalen Schmelzbereich aufweist.

15 Gegenstand der Erfindung ist somit die Herstellung einer Polyolefinformmasse mit folgenden Eigenschaften:

20 Die Formmasse weist im DSC-Spektrum einen breiten, bimodalen oder multimodalen Schmelzbereich auf. Das Maximum des Schmelzbereiches liegt zwischen 120 und 165°C, der Schmelzbereich liegt zwischen 50 und 170°C, die Halbwertsbreite des Schmelzpeaks ist breiter als 10°C und die in Viertelpeakhöhe ermittelte Breite ist größer als 15°C. Insbesondere ist die Halbwertsbreite des Kristallisationspeaks größer als 4°C und die in Viertelpeakhöhe ermittelte Breite beim Kristallisationspeak größer als 6°C.

25 Durch fraktionierte Kristallisation oder durch Extraktion mit Kohlenwasserstoffen ist die Formmasse auftrennbar und die so erhaltenen Polyolefinanteile weisen schärfere Schmelz- und Kristallisationspeaks auf.

30 Außer dem Polyolefin kann die erfindungsgemäße Formmasse noch die üblichen Zusatzstoffe enthalten, beispielsweise Nukleierungsmittel, Stabilisatoren,

Antioxidanten, UV-Absorber, Lichtschutzmittel, Metalldesaktivatoren, Radikalfänger, Füllstoffe und Verstärkungsmittel, Compatibilizer, Weichmacher, Gleitmittel, Emulgatoren, Pigmente, optische Aufheller, Flammschutzmittel, Antistatika, Treibmittel.

5

Hergestellt wird diese erfindungsgemäße Polyolefinformmasse

- a) durch Mischen von mindestens zwei, bevorzugt zwei oder drei Polyolefinen mit unterschiedlichem Schmelzpunkt. Die Schmelzpunkte müssen dabei um mindestens 5°C differieren. Das Mengenverhältnis der Polyolefine unterliegt keiner Beschränkung, gleiches gilt für die Molmassendispersität. Die Viskositätszahl soll über $VZ = 10 \text{ cm}^3/\text{g}$ liegen, die Molmasse M_w größer als 5000 g/mol sein. Das Mischen der Polymeren kann nach einer der in der Kunststoffverarbeitung üblichen Methoden erfolgen. Eine Möglichkeit ist das Sintern in einem schnellaufenden Mischer, wenn die zu mischenden Polymeren pulverförmig sind, eine weitere Möglichkeit ist der Einsatz eines Extruders mit Misch- und Knatorganen auf der Schnecke, oder es wird ein Knetter, wie er in der Gummi- und Kautschukindustrie verwendet wird, eingesetzt, oder

15

- b) durch direkte Polymerisation von mindestens zwei, bevorzugt zwei oder drei Polyolefinen mit unterschiedlichem Schmelzpunkt. Die Schmelzpunkte müssen dabei um mindestens 5°C differieren. Das Mengenverhältnis der in der Polymerisation hergestellten Polyolefine unterliegt keiner Beschränkung.

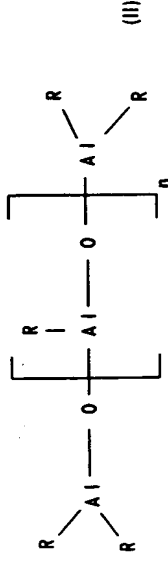
25

Diese direkte Polymerisation der erfindungsgemäßen Polyolefinformmasse erfolgt durch Polymerisation oder Copolymerisation von Olefinen der Formel $R^*CH=CHR^*$, worin R^* und R^b gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom oder einen Alkylrest mit 1 bis 14 C-Atomen bedeuten, oder R^* und R^b mit den sie verbindenden Atomen einen Ring bilden können, bei einer

30

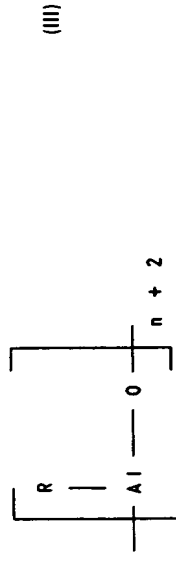
Temperatur von -60 bis 200°C, bei einem Druck von 0,5 bis 100 bar, in Lösung, in Suspension oder in der Gasphase, in Gegenwart eines Katalysators, welcher aus mindestens zwei Übergangsmetallkomponenten (Metallocenen) und einem Aluminiumoxan der Formel II

5



10

für den linearen Typ und/oder der Formel III



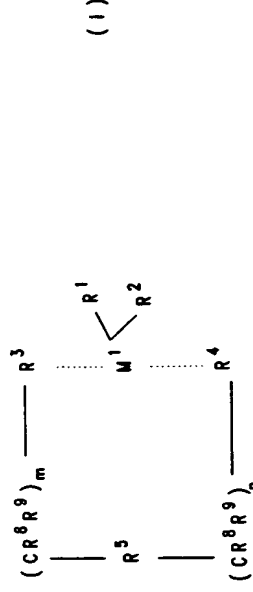
15

für den cyclischen Typ, wobei in den Formeln II und III die Reste R gleich oder verschieden sein können und eine C_1 - C_8 -Alkylgruppe, eine C_1 - C_6 -Fluoralkylgruppe, eine C_6 - C_{18} -Arylgruppe, eine C_6 - C_{18} -Fluorarylgruppe oder Wasserstoff bedeuten und n eine ganze Zahl von 0 bis 50 ist, oder besteht und die Aluminiumoxan-Komponente zusätzlich eine Verbindung der Formel AlR_3 enthalten kann,

20

25

wobei als Übergangsmetallkomponente mindestens zwei Metallocene der Formel I verwendet werden:



30

worin

M¹ Zr, Hf oder Ti bedeutet,

R¹ und R² gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, eine C₁-C₁₀-

Alkylgruppe, eine C₁-C₁₀-Alkoxygruppe, eine C₈-C₁₀-Arylgruppe, eine

C₈-C₁₀-Aryloxygruppe, eine C₂-C₁₀-Alkenylgruppe, eine C₇-C₄₀-

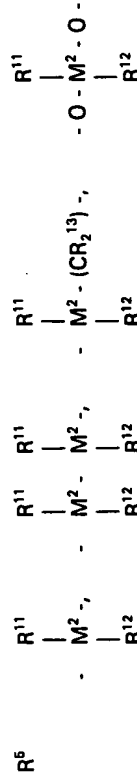
Arylalkylgruppe, eine C₇-C₄₀-Alkylarylgruppe, eine C₈-C₄₀-

Arylalkenylgruppe oder ein Halogenatom bedeuten,

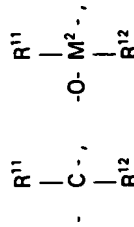
R³ und R⁴ gleich oder verschieden sind, und einen ein- oder mehrkernigen,

unsubstituierten oder substituierten Kohlenwasserstoffrest, welcher mit dem

Metallatom M¹ eine Sandwichstruktur bilden kann, bedeuten,



20



= BR¹¹, = AlR¹¹, -Ge-, -Sn-, -O-, -S-, =SO₂, =SO, =NR¹¹, =CO, =PR¹¹ oder =P(O)R¹¹ ist,

wobei

30

R¹¹, R¹² und R¹³ gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein

Halogenatom, eine C₁-C₁₀-Alkylgruppe, C₁-C₁₀-Fluoralkylgruppe, eine

C₈-C₁₀-Arylgruppe, eine C₈-C₁₀-Fluorarylgruppe, eine C₁-C₁₀-Alkoxygruppe,

eine C₂-C₁₀-Alkenylgruppe, eine C₇-C₄₀-Arylalkylgruppe, eine C₈-C₄₀-

Arylalkenylgruppe, eine C₇-C₄₀-Alkylarylgruppe bedeuten oder R¹¹ und R¹²

oder R¹¹ und R¹³ jeweils mit den sie verbindenden Atomen einen Ring bilden und

M² Silizium, Germanium oder Zinn ist,

5

R⁸ und R⁹ gleich oder verschieden sind und die für R¹¹ genannte Bedeutung haben,

m und n gleich oder verschieden sind und null, 1 oder 2 sind, wobei m plus n null, 1 oder 2 ist.

10

Alkyl steht für geradkettiges oder verzweigtes Alkyl. Halogen (halogeniert) bedeutet Fluor, Chlor, Brom oder Jod, bevorzugt Fluor oder Chlor.

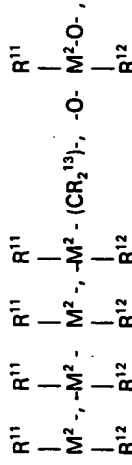
M¹ ist Zr, Hf oder Ti, bevorzugt Zr und Hf,

15

R¹ und R² sind gleich oder verschieden und bedeuten ein Wasserstoffatom, eine C₁-C₁₀-, vorzugsweise C₁-C₃-Alkylgruppe, eine C₁-C₁₀-, vorzugsweise C₁-C₃-Alkoxygruppe, eine C₈-C₁₀-, vorzugsweise C₈-C₈-Arylgruppe, eine C₈-C₁₀-, vorzugsweise C₈-C₈-Aryloxygruppe, eine C₂-C₁₀-, vorzugsweise C₂-C₄-Alkenylgruppe, eine C₇-C₄₀-, vorzugsweise C₇-C₁₀-Arylalkylgruppe, eine C₇-C₄₀-, vorzugsweise C₇-C₁₂-Alkylarylgruppe, eine C₈-C₄₀-, vorzugsweise C₈-C₁₂-Arylalkenylgruppe oder ein Halogenatom, vorzugsweise Chlor.

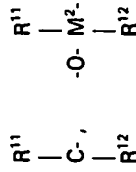
R³ und R⁴ sind gleiche oder verschiedene, ein- oder mehrkernige, unsubstituierte oder substituierte Kohlenwasserstoffreste, welche mit dem Metallatom M¹ eine Sandwichstruktur bilden können,

R⁵ ist



5

10



15

= BR¹¹, = AIR¹¹, -Ge-, -Sn-, -O-, -S-, =SO, =SO₂, =NR¹¹, =CO, =PR¹¹ oder =P(O)R¹¹, wobei R¹¹, R¹² und R¹³ gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C₁-C₁₀-, vorzugsweise C₁-C₄-Alkylgruppe, insbesondere Methylgruppe, eine C₁-C₁₀-Fluoralkylgruppe, vorzugsweise CF₃-Gruppe, eine C₆-C₁₀-, vorzugsweise C₆-C₈-Arylgruppe, eine C₆-C₁₀-Fluorarylgruppe, vorzugsweise Pentafluorphenylgruppe, eine C₁-C₁₀-, vorzugsweise C₁-C₄-Alkoxygruppe, insbesondere Methoxygruppe, eine C₂-C₁₀-, vorzugsweise C₂-C₄-Alkenylgruppe, eine C₇-C₄₀-, vorzugsweise C₇-C₁₀-Arylalkylgruppe, eine C₈-C₄₀-, vorzugsweise C₈-C₁₂-Arylalkenylgruppe oder eine C₇-C₄₀-, vorzugsweise C₇-C₁₂-Alkylarylgruppe bedeuten, oder R¹¹ und R¹² oder R¹¹ und R¹³ bilden jeweils zusammen mit den sie verbindenden Atomen einen Ring.

25

30 M² ist Silizium, Germanium oder Zinn, bevorzugt Silizium und Germanium.

R⁵ ist vorzugsweise =CR¹¹R¹², =SiR¹¹R¹², =GeR¹¹R¹², -O-, -S-, =SO, =PR¹¹ oder =P(O)R¹¹.

35 R⁶ und R⁸ sind gleich oder verschieden und haben die für R¹¹ genannte Bedeutung.

m und n sind gleich oder verschieden und bedeuten null, 1 oder 2, bevorzugt null oder 1, wobei m plus n null, 1 oder 2, bevorzugt null oder 1 ist.

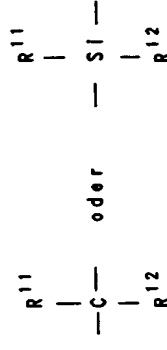
Somit sind die besonders bevorzugten Metallocene solche, bei denen M¹ Zirkon oder Hafnium ist, R¹ und R² gleich sind und Methyl oder Chlor bedeuten,

5

R⁴ und R³ Indenyl, Cyclopentadienyl oder Fluorenyl bedeuten, wobei diese Liganden noch zusätzliche Substituenten in der Bedeutung von R¹¹, R¹² und R¹³ tragen können, wobei die Substituenten unterschiedlich sein können und durch sie verbindene Atome auch Ringe bilden können,

10

R⁵ einen Rest



15

bedeutet und n plus m null oder 1 bedeuten, insbesondere die in den Ausführungsbeispielen aufgeführten Verbindungen.

20

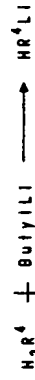
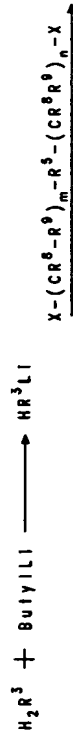
Die chiralen Metallocene werden als Racemat zur Herstellung von hochisotaktischen Polyolefinen eingesetzt. Verwendet werden kann aber auch die reine R- oder S-Form. Mit diesen reinen stereoisomeren Formen ist ein optisch aktives Polymeres herstellbar. Abgetrennt werden kann jedoch die meso-Form der Metallocene, da das polymerisationsaktive Zentrum (das Metallatom) in diesen Verbindungen wegen Spiegelsymmetrie am Zentralmetall nicht mehr chiral ist und daher kein hochisotaktisches Polymeres erzeugen kann. Wird die meso-Form nicht abgetrennt, entsteht neben isotaktischen Polymeren auch ataktisches Polymer. Für bestimmte Anwendungen - weiche Formkörper beispielsweise - kann dies durchaus wünschenswert sein. Metallocene mit formaler C_s-Symmetrie sind zur Herstellung von syndiotaktischen Polyolefinen geeignet.

30

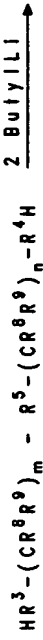
Die Trennung der Stereoisomeren ist im Prinzip bekannt.

Die Metallocene I können prinzipiell nach folgendem Reaktionsschema hergestellt werden:

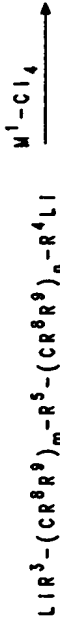
5



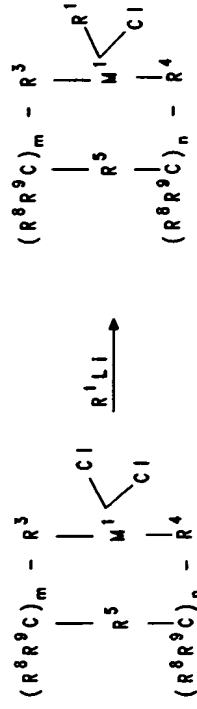
10



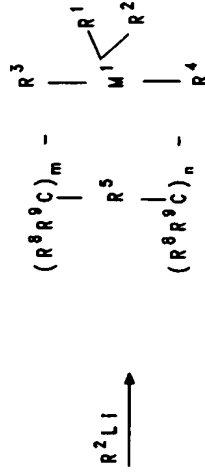
15



20



25



30



Die Herstellung der Metallocenverbindungen ist bekannt.

Die Auswahl der Metallocene für die Polymerisation von Olefinen zu Polyolefinen mit breitem, bimodalem oder multimodalem Schmelzbereich kann durch jeweils eine Testpolymerisation pro Metallocen erfolgen.

5

Dabei wird das Olefin zum Polyolefin polymerisiert und dessen Schmelzkurve mittels DSC-Analytik bestimmt. Je nach gewünschtem Schmelzbereich bezüglich Schmelzbereichsmaximum und Schmelzbereichsbreite werden dann die Metallocene kombiniert.

10

Unter Einbezug der Polymerisationsaktivitäten ist man mittels Computersimulation der kombinierten DSC-Kurven in der Lage, über die Art der Metallocene und über das Mengenverhältnis der Metallocene untereinander, jeden gewünschten Schmelzkurventyp einzustellen.

15

Die Zahl der erfindungsgemäß in der Polymerisation zu verwendenden Metallocene I beträgt bevorzugt 2 oder 3, insbesondere 2. Es kann jedoch auch eine größere Anzahl (wie z.B. 4 oder 5) in beliebiger Kombination eingesetzt werden.

20

Unter Einbeziehung der Polymerisationsaktivitäten und Molmassen bei unterschiedlichen Polymerisationstemperaturen, in Gegenwart von Wasserstoff als Molmassenregler oder in Gegenwart von Comonomeren, kann das Rechensimulationsmodell noch weiter verfeinert und die Anwendbarkeit des erfindungsgemäßen Verfahrens noch verbessert werden.

25

Als Kokatalysator wird ein Aluminoxan der Formel II und/oder III verwendet, wobei n eine ganze Zahl von 0 - 50, bevorzugt 10 - 35, bedeutet.

30

Bevorzugt sind die Reste R gleich und bedeuten Methyl, Isobutyl, Phenyl oder Benzyl, besonders bevorzugt Methyl.

Sind die Reste R unterschiedlich, so sind sie bevorzugt Methyl und Wasserstoff oder alternativ Methyl und Isobutyl, wobei Wasserstoff bzw. Isobutyl bevorzugt zu 0,01 - 40 % (Zahl der Reste R) enthalten sind. Statt des Aluminioxans kann bei der Polymerisation als Kokatalysator eine Mischung bestehend aus Aluminioxan und AlR_3 verwendet werden, wobei R die oben angeführte Bedeutung hat.

Das Aluminioxan kann auf verschiedene Arten nach bekannten Verfahren hergestellt werden. Eine der Methoden ist beispielsweise, daß eine

Aluminiumkohlenwasserstoffverbindung und/oder eine

Hydridoaluminiumkohlenwasserstoffverbindung mit Wasser (gasförmig, fest, flüssig oder gebunden - beispielsweise als Kristallwasser) in einem inerten Lösungsmittel (wie z.B. Toluol) umgesetzt wird. Zur Herstellung eines

Aluminioxans mit verschiedenen Alkylgruppen R werden entsprechend der gewünschten Zusammensetzung zwei verschiedene Aluminiumtrialkyle ($\text{AlR}_3 + \text{AlR}'_3$) mit Wasser umgesetzt (vgl. S. Pasynkiewicz, Polyhedron 9 (1990) 429 und EP-A 302 424).

Die genaue Struktur der Aluminoxane II und III ist nicht bekannt.

Unabhängig von der Art der Herstellung ist allen Aluminioxanlösungen ein wechselnder Gehalt an nicht umgesetzter Aluminiumausgangsverbindung, die in freier Form oder als Addukt vorliegt, gemeinsam.

Es ist möglich, die Metallocene vor dem Einsatz in der Polymerisationsreaktion jeweils getrennt oder zusammen als Mischung mit einem Aluminioxan der Formel (II) und/oder (III) vorzuaktivieren. Dadurch wird die Polymerisationsaktivität deutlich erhöht und die Kornmorphologie verbessert.

Die Voraktivierung der Metallocene wird in Lösung vorgenommen. Bevorzugt werden dabei die Metallocene als Feststoff in einer Lösung des Aluminioxans in einem inerten Kohlenwasserstoff aufgelöst. Als inerte Kohlenwasserstoff eignet

sich ein aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoff. Bevorzugt wird Toluol oder ein $\text{C}_6\text{-C}_{10}$ -Kohlenwasserstoff verwendet.

Die Konzentration des Aluminioxans in der Lösung liegt im Bereich von ca. 1 Gew.-% bis zur Sättigungsgrenze, vorzugsweise von 5 bis 30 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtlösung. Die Metallocene können in der gleichen Konzentration eingesetzt werden, vorzugsweise werden sie jedoch in einer Menge von 10^{-4} - 1 mol pro mol Aluminioxan eingesetzt. Die Voraktivierungszeit beträgt 5 Minuten bis 60 Stunden, vorzugsweise 5 bis 60 Minuten. Man arbeitet bei einer Temperatur von -78°C bis 100°C , vorzugsweise 0 bis 70°C .

Die Metallocene können auch vorpolymerisiert oder auf einen Träger aufgebracht werden. Zur Vorpolymerisation wird bevorzugt das (oder eines der) in der Polymerisation eingesetzte(n) Olefin(e) verwendet.

Geeignete Träger sind beispielsweise Silikagele, Aluminiumoxide, festes Aluminioxan, Kombinationen von Aluminioxan auf einem Träger wie beispielsweise Silikagel oder andere anorganische Trägermaterialien. Ein geeignetes Trägermaterial ist auch ein Polyolefinpulver in feinverteilter Form.

Eine weitere mögliche Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, daß man an Stelle oder neben eines Aluminioxans eine salzartige Verbindung der Formel $\text{R}_x\text{NH}_{4-x}\text{BR}'_4$ oder der Formel $\text{R}_3\text{PHBR}'_4$ als Kokatalysator verwendet. Dabei sind $x = 1, 2$ oder 3, $\text{R} = \text{Alkyl}$ oder Aryl , gleich oder verschieden, und $\text{R}' = \text{Aryl}$, das auch fluoriert oder teilsfluoriert sein kann. In diesem Fall besteht der Katalysator aus dem Reaktionsprodukt der Metallocene mit einer der genannten Verbindungen (vgl. EP-A 277 004).

Zur Entfernung von im Olefin vorhandener Katalysatorgifte ist eine Reinigung mit einem Aluminiumalkyl, beispielsweise AlMe_3 oder AlEt_3 vorteilhaft. Diese Reinigung kann sowohl im Polymerisationssystem selbst erfolgen, oder das

Olefin wird vor der Zugabe in das Polymerisationssystem mit der Al-Verbindung in Kontakt gebracht und anschließend wieder abgetrennt.

Die Polymerisation oder Copolymerisation wird in bekannter Weise in Lösung, in Suspension oder in der Gasphase, kontinuierlich oder diskontinuierlich, ein- oder mehrstufig bei einer Temperatur von -60 bis 200°C , vorzugsweise 20 bis 80°C , durchgeführt. Polymerisiert oder copolymerisiert werden Olefine der Formel $\text{R}^{\text{a}}\text{-CH}=\text{CH-R}^{\text{b}}$. In dieser Formel sind R^{a} und R^{b} gleich oder verschieden und bedeuten ein Wasserstoffatom oder einen Alkylrest mit 1 bis 14 C-Atomen. R^{a} und R^{b} können jedoch auch mit den sie verbindenden C-Atomen einen Ring bilden. Beispiele für solche Olefine sind Ethylen, Propylen, 1-Buten, 1-Hexen, 4-Methyl-1-penten, 1-Octen, Norbornen oder Norbornadien. Insbesondere werden Propylen und Ethylen polymerisiert.

15 Als Molmassenregler wird, falls erforderlich, Wasserstoff zugegeben.

Der Gesamtdruck im Polymerisationssystem beträgt $0,5$ bis 100 bar. Bevorzugt ist die Polymerisation in dem technisch besonders interessanten Druckbereich von 5 bis 64 bar.

20 Dabei werden die Metallocene in einer Konzentration, bezogen auf das Übergangsmetall, von 10^{-3} bis 10^{-8} , vorzugsweise 10^{-4} bis 10^{-7} mol Übergangsmetall pro dm^3 Lösemittel bzw. pro dm^3 Reaktorvolumen angewendet. Das Aluminiumoxan oder die Mischung Aluminioxan/ AlR_3 wird in einer Konzentration von 10^{-5} bis 10^{-1} mol, vorzugsweise 10^{-4} bis 10^{-2} mol pro dm^3 Lösemittel bzw. pro dm^3 Reaktorvolumen verwendet. Prinzipiell sind aber auch höhere Konzentrationen möglich.

30 Wenn die Polymerisation als Suspensions- oder Lösungspolymerisation durchgeführt wird, wird ein für das Ziegler-Niederdruckverfahren gebräuchliches inertes Lösemittel verwendet. Beispielsweise arbeitet man in einem aliphatischen oder cycloaliphatischen Kohlenwasserstoff, als solcher sei beispielsweise Butan,

Pentan, Hexan, Heptan, Decan, Isooctan, Cyclohexan, Methylcyclohexan, genannt.

Weiterhin kann eine Benzin- bzw. hydrierte Dieselölfraktion benutzt werden. 5 Brauchbar ist auch Toluol. Bevorzugt wird im flüssigen Monomeren polymerisiert.

Werden inerte Lösemittel verwendet, werden die Monomeren gasförmig oder flüssig zudosiert.

10 Die Dauer der Polymerisation ist beliebig, da das erfindungsgemäß zu verwendende Katalysatorsystem einen nur geringen zeitabhängigen Abfall der Polymerisationsaktivität zeigt.

15 Das erfindungsgemäße Verfahren zeichnet sich dadurch aus, daß die beschriebenen Metallocene im technisch interessanten Temperaturbereich zwischen 20 und 80°C mit hoher Polymerisationsaktivität Polymere mit breitem, bimodalem oder multimodalem Schmelzbereich erzeugen.

20 Die erfindungsgemäßen Polymerenmassen eignen sich besonders gut zur Herstellung von Formteilen durch Tiefziehen, Blasformen, Extrusion, Spritz-Streckblasen und für bestimmte Folienanwendungen wie Siegelung oder Verstreckung.

25 Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern.

Es bedeuten

VZ = Viskositätszahl in cm^3/g

M_w = Molmassengewichtsmittel in g/mol } ermittelt durch

M_w/M_n = Molmassendispersität } Gelpermeationschromatographie

MFI (230/5) = Schmelzindex, gemessen nach DIN 53735; 230°C

Schmelzetemperatur und 5 kg Belastungsgewicht.

Schmelzpunkte, Peakbreiten, Schmelzbereiche und Kristallisationstemperaturen wurden mit DSC-Spektrometrie bestimmt (20°C/min Aufheiz-/Abkühlgeschwindigkeit).

5 Beispiel 1

Jeweils 5 kg zweier unterschiedlicher Polypropylenpulver wurden gemischt, mit 20 g Pentaerythrit-tetrakis [3(3,5-di-t-butyl-4-hydroxy-phenyl)propionat] gegen chemischen Abbau unter Extrusionsbedingungen stabilisiert und in einem Doppelschneckenextruder ZSK 28 (Fa. Werner und Pfleiderer) extrudiert und anschließend granuliert. Die Temperaturen in den Heizzonen waren 150°C (Einzug), 210°C, 250°C, 280°C und 215°C (Düsenplatte), die Massetemperatur im Extruder war 275°C, die Extruderschnecken rotierten mit 250 Upm. Die für die Mischung verwendeten Basispolymeren hatten folgende Eigenschaften:

Polymer 1: $VZ = 255 \text{ cm}^3/\text{g}$; $MFI (230/5) = 6,8 \text{ dg/min}$; $M_w = 310\,000 \text{ g/mol}$; $M_w/M_n = 2,2$; Schmelzpunkt (Maximum des Schmelzpeaks) 139°C, Halbwertsbreite des Schmelzpeaks 5°C, Breite in Viertelpeakhöhe 16°C; Kristallisationspunkt 101°C, Halbwertsbreite des Kristallisationspeaks 4,0°C, Breite in Viertelpeakhöhe 5,5°C.

Polymer 2: $VZ = 235 \text{ cm}^3/\text{g}$; $MFI (230/5) = 10 \text{ dg/min}$; $M_w = 277\,000 \text{ g/mol}$; $M_w/M_n = 2,3$; Schmelzpunkt (Maximum des Schmelzpeaks) 152°C, Halbwertsbreite des Schmelzpeaks 8°C, Breite in Viertelpeakhöhe 12°C; Kristallisationspunkt 105°C, Halbwertsbreite des Kristallisationspeaks 6°C, Breite in Viertelpeakhöhe 7,5°C.

Die durch Extrusion hergestellte erfindungsgemäße Formmasse wies folgende Daten auf:

30

$VZ = 257 \text{ cm}^3/\text{g}$; $MFI (230/5) = 8,7 \text{ dg/min}$; $M_w = 300\,000 \text{ g/mol}$; $M_w/M_n = 2,8$; Maximum des Schmelzbereichs bei 150°C, Schulter bei 130°C; Halbwertsbreite des Schmelzpeaks 19°C, Breite in Viertelpeakhöhe 31°C; Maximum des Kristallisationspeaks 105°C; Halbwertsbreite des Kristallisationspeaks 8,5°C, Breite in Viertelpeakhöhe 11,5°C.

Beispiel 2

Beispiel 1 wurde wiederholt, es wurden jedoch zwei andere Polypropylenkomponenten verwendet und die Extruderparameter waren 130°C (Einzug), 155°C, 200°C, 250°C und 250°C (Düsenplatte), Massetemperatur 225°C, Drehzahl der Extruderschnecken 300 Upm.

Polymer 1: $VZ = 155 \text{ cm}^3/\text{g}$; $MFI (230/5) = 65 \text{ dg/min}$; $M_w = 172\,000 \text{ g/mol}$; $M_w/M_n = 2,8$;

Schmelzpunkt (Maximum des Schmelzpeaks) 137°C, Halbwertsbreite des Schmelzpeaks 10°C, Breite in Viertelpeakhöhe 17°C, Kristallisationspunkt 104°C, Halbwertsbreite des Kristallisationspeaks 5°C, Breite in Viertelpeakhöhe 7,5°C.

Polymer 2: $VZ = 156 \text{ cm}^3/\text{g}$; $MFI (230/5) = 68 \text{ dg/min}$; $M_w = 153\,500 \text{ g/mol}$; $M_w/M_n = 2,1$;

Schmelzpunkt (Maximum des Schmelzpeaks) 153°C; Halbwertsbreite des Schmelzpeaks 7,5°C, Breite in Viertelpeakhöhe 18,8°C; Kristallisationspunkt 110°C, Halbwertsbreite des Kristallisationspeaks 5°C, Breite in Viertelpeakhöhe 7,5°C.

Daraus hergestellte erfindungsgemäße Formmasse:

$VZ = 158 \text{ cm}^3/\text{g}$; $MFI (230/5) = 67 \text{ dg/min}$;

$M_w = 168\,000 \text{ g/mol}$; $M_w/M_n = 2,6$;

Maximum des Schmelzbereichs bei 148°C, Schulter bei 138°C, Halbwertsbreite

19°C, in Viertelppeakhöhe 31°C; Maximum des Kristallisationspeaks 112°C, Halbwertsbreite 6°C, in Viertelppeakhöhe 10,5°C.

Beispiel 3

Beispiel 1 wurde wiederholt, es wurden jedoch zwei andere Polypropylenkomponenten verwendet und die Extruderparameter waren 150°C (Einzug), 160°C, 240°C, 240°C und 240°C (Düsenplatte), Masstemperatur 250°C, Drehzahl der Extruderschnecken 220 Upm.
 Polymer 1: $VZ = 407 \text{ cm}^3/\text{g}$; $MFI (230/5) = 1,9 \text{ dg/min}$;
 $M_w = 488\,000 \text{ g/mol}$; $M_w/M_n = 2,2$; Schmelzpunkt (Maximum des Schmelzpeaks) 158°C, Halbwertsbreite des Schmelzpeaks 8°C, Breite in Viertelppeakhöhe 15°C; Kristallisationspunkt 109°C, Halbwertsbreite des Kristallisationspeaks 6,5°C, Breite in Viertelppeakhöhe 9,5°C.

15

Polymer 2: $VZ = 132 \text{ cm}^3/\text{g}$; $MFI (230/5) = 93 \text{ dg/min}$;
 Schmelzpunkt (Maximum des Schmelzpeaks) 138°C, Halbwertsbreite des Schmelzpeaks 7°C, Breite in Viertelppeakhöhe 18°C; Kristallisationspeak (Maximum) 99°C, Halbwertsbreite 6,5°C, Breite in Viertelppeakhöhe 8°C.

20

Daraus hergestellte erfindungsgemäße Formmasse:

$VZ = 247 \text{ cm}^3/\text{g}$; $MFI (230/5) = 12,3 \text{ dg/min}$;
 $M_w = 268\,000 \text{ g/mol}$; $M_w/M_n = 3,0$;
 Maximum des Schmelzbereichs 154°C, Schulter bei 141°C, Halbwertsbreite 15°C, Breite in Viertelppeakhöhe 29°C; Kristallisation bei 114°C.

25

Beispiel 4

Beispiel 3 wurde wiederholt, die dort verwendete Polymerkomponente 2 wurde jedoch durch ein Polypropylen mit folgenden Daten ersetzt:
 $VZ = 353 \text{ cm}^3/\text{g}$; $MFI (230/5) = 2,1 \text{ dg/min}$;
 $M_w = 465\,500 \text{ g/mol}$; $M_w/M_n = 2,1$;

30

Schmelzpunkt (Maximum des Schmelzpeaks) 153°C, Halbwertsbreite des Schmelzpeaks 9,5°C, Breite in Viertelppeakhöhe 13,5°C; Kristallisationspunkt 110°C, Halbwertsbreite des Kristallisationspeaks 7,5°C, Breite in Viertelppeakhöhe 9°C,

5

Daraus hergestellte erfindungsgemäße Formmasse:

$VZ = 366 \text{ cm}^3/\text{g}$; $MFI (230/5) = 1,9 \text{ dg/min}$;
 $M_w = 486\,500 \text{ g/mol}$; $M_w/M_n = 2,1$;
 Doppelmaximum des Schmelzbereichs bei 157 und 159°C, Halbwertsbreite 17,5°C, Breite in Viertelppeakhöhe 29°C; Kristallisation bei 115°C, Breite in Viertelppeakhöhe 11°C.

10

Beispiel 5

Es wurde verfahren wie in Beispiel 1, es wurden jedoch 5 kg Polymer 1 von Beispiel 3 und 10 kg Polymer 1 von Beispiel 1 verwendet. Die Extruderparameter waren 150°C (Einzug) 160°C, 250°C, 250°C und 240°C (Düsenplatte), Masstemperatur 255°C, Drehzahl der Extruderschnecke 190 Upm.

15

20

Die erfindungsgemäße Formmasse, hergestellt aus diesen beiden Polymerkomponenten wies folgende Daten auf:

$VZ = 302 \text{ cm}^3/\text{g}$; $MFI (230/5) = 4,2 \text{ dg/min}$;
 $M_w = 366\,500 \text{ g/mol}$; $M_w/M_n = 2,5$;
 Maximum des Schmelzbereichs 151°C, Halbwertsbreite 18°C, Breite in Viertelppeakhöhe 34,5°C, Kristallisation bei 106°C mit einer Signalthalbwertsbreite von 7,5°C und einer Breite in Viertelppeakhöhe von 10,5°C.

25

30

Beispiel 6

Ein trockener, 150 dm³-Reaktor wurde mit Propylen gespült und bei 20°C mit 80 dm³ eines entaromatisierten Benzinschnitts mit dem Siedebereich 100-120°C, 50 dm³ flüssigem Propylen und 150 cm³ toluolischer Methylaluminioxanlösung (entsprechend 250 mmol Al, Molmasse nach hygroskopischer Bestimmung 1050 g/mol) befüllt. Die Temperatur wurde dann auf 40°C einreguliert. Im Gasraum wurde ein Wasserstoffgehalt von 0,05 Vol.-% eingestellt (während der Polymerisation wird der Gehalt durch laufendes Nachdosieren von Wasserstoff konstant gehalten). 7,5 mg rac-Me₂Si(2-methyl-1-indenyl)₂ZrCl₂ und 45 mg rac-Me₂Si(indenyl)₂HfCl₂ wurden gemischt und der Feststoff in 25 cm³ toluolischer Methylaluminioxanlösung (42 mmol Al) gelöst und nach 15 Minuten in den Reaktor gegeben. Durch Kühlung wurde das Polymerisationssystem 24 h bei 43°C gehalten. Die Polymerisation wurde durch Zugabe von 2,5 bar CO₂-Gas gestoppt und das gebildete Polymer (22,6 kg) auf einer Drucknutsche vom Suspensionsmedium abgetrennt. Die Trocknung des Produktes erfolgte 24 h bei 80°C/200 mbar. Das Polymerpulver wurde mit 50 g Pentaerythrityltetrakis [3-(3,5-di-*t*-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionat] gegen chemischen Abbau versetzt und in einem Doppelschneckenextruder ZSK 28 (Fa. Werner und Pfleiderer) extrudiert und dann granuliert. Die Temperaturen in den Heizzonen waren 150°C (Einzug), 200°C, 240°C, 250°C (Düsenplatte), die Drehzahl der Extruderschnecken war 200 Upm, die Masstetemperatur war 250°C.

25 Die erfindungsgemäße Formmasse wies folgende Daten auf:

VZ = 285 cm³/g; MFI (230/5) = 5,4 dg/min;

M_w = 334 500 g/mol; M_w/M_n = 2,2; Maximum des Schmelzbereichs bei 152°C, Schulter bei 132°C, Halbwertsbreite des Schmelzpeaks 17,5°C, Breite in Viertelpeakhöhe 35°C; Maximum des Kristallisationspeaks 106°C;

30 Halbwertsbreite des Kristallisationspeaks 8,5°C, Breite in Viertelpeakhöhe 12,5°C.

Beispiel 7

Beispiel 6 wurde wiederholt, als Metallocene wurden jedoch 7,5 mg Phenyl(Methyl)Si(2-methyl-1-indenyl)₂ZrCl₂ und 2,5 mg Me₂Si(2-methyl-4-phenyl-1-indenyl)₂ZrCl₂ verwendet, die Polymerisationstemperatur war 48°C und im Gasraum wurde ein Wasserstoffgehalt von 2,5 Vol.-% eingestellt. Es wurden 21,5 kg Polymer erhalten. Die nach Extrusion und Granulierung erhaltene Formmasse hatte folgende Eigenschaften:

10 VZ = 194 cm³/g; MFI (230/5) = 28,8 dg/min; M_w = 238 000 g/mol; M_w/M_n = 2,8; Maximum des Schmelzbereichs bei 157°C, Halbwertsbreite 13,5°C, Breite in Viertelpeakhöhe 24°C; Maximum des Kristallisationspeaks 115°C, Halbwertsbreite 6,5°C, Breite in Viertelpeakhöhe 9,5°C.

15 Durch fraktionierte Kristallisation wurde die Formmasse halbquantitativ in zwei Bestandteile aufgetrennt.

Polymer 1 lag zu etwa 45 Gew.-% vor und wies folgende Daten auf:

VZ = 179 cm³/g; MFI (230/5) = 34 dg/min;

20 M_w = 195 000 g/mol; M_w/M_n = 2,1; Schmelzpunkt (Maximum des Schmelzpeaks) 151°C, Halbwertsbreite 8,5°C, Kristallisationspeak 111°C, Halbwertsbreite 4°C.

Polymer 2 lag zu etwa 55 Gew.-% vor und wies folgende Daten auf:

25 VZ = 207 cm³/g; MFI (230/5) = 27 dg/min;

M_w = 259 000 g/mol; M_w/M_n = 2,5; Schmelzpunkt (Maximum des Schmelzpeaks) 159°C, Halbwertsbreite 5°C, Breite in Viertelpeakhöhe 12,5°C; Kristallisationspeak bei 117°C, Halbwertsbreite 2,5°C und Breite in Viertelpeakhöhe 5°C.

30

Beispiel 8

Beispiel 6 wurde wiederholt, die Polymerisationstemperatur war 50°C, der Wasserstoffgehalt im Gasraum war 2,5 Vol.-% und als Metallocene wurden 2,5 mg $\text{Me}_2\text{Si}(\text{2-methyl-4-phenyl-1-indenyl})_2\text{ZrCl}_2$ und 95 mg $\text{Phenyl}(\text{Methyl})\text{Si}(\text{indenyl})_2\text{HfCl}_2$ verwendet. Es wurden 18,5 kg Polymer erhalten. Die extrudierte Formmasse wies folgende Daten auf:

VZ = 166 cm^3/g ; MFI (230/5) = 45,8 dg/min; M_w 232 000 g/mol; M_w/M_n = 3,3; Maximum des Schmelzbereichs 156°C, Schulter bei 140°C, Halbwertsbreite 13°C, Breite in Viertelppeakhöhe 30°C; Maximum des Kristallisationspeaks 115°C, Breite in Viertelppeakhöhe 8°C.

Durch fraktionierte Kristallisation wurde die Formmasse halbquantitativ in zwei Bestandteile aufgeteilt.

Polymer 1 lag zu etwa 60 Gew.-% vor und zeigte folgende Eigenschaften:

VZ = 132 cm^3/g ; MFI (230/5) = 98 dg/min;
 M_w = 146 000 g/mol; M_w/M_n = 2,2; Schmelzpunkt 137°C, Halbwertsbreite 7,5°C; Kristallisationspunkt 99°C, Halbwertsbreite 6,5°C.

Polymer 2 lag zu etwa 40 Gew.-% vor und zeigte folgende Daten:

VZ = 227 cm^3/g ; MFI (230/5) = 23 dg/min;
 M_w = 265 500 g/mol; M_w/M_n = 2,0; Schmelzpunkt 160°C, Halbwertsbreite 5,5°C, Breite in Viertelppeakhöhe 6°C, Kristallisationspeak 118°C, Halbwertsbreite 3,5°C, Breite in Viertelppeakhöhe 5°C.

Beispiel 9

Beispiel 6 wurde wiederholt, die Polymerisationstemperatur war 50°C, der Wasserstoffgehalt im Gasraum war 1,2 Vol.-% und als Metallocene wurden

7,5 mg $\text{Me}_2\text{Si}(\text{2-methyl-1-indenyl})_2\text{ZrCl}_2$ und 80 mg $\text{Me}_2\text{Si}(\text{indenyl})_2\text{HfCl}_2$ verwendet. Es wurden 22,5 kg Polymer erhalten, und die extrudierte Formmasse wies folgende Daten auf:

VZ = 130 cm^3/g ; MFI (230/5) = 110 dg/min;
 M_w = 142 500 g/mol; M_w/M_n = 2,0; Maximum des Schmelzbereichs 149,5°C, Schulter bei 137°C, Halbwertsbreite 15,5°C, Breite in Viertelppeakhöhe 27,5°C; Maximum des Kristallisationspeaks 112°C, Halbwertsbreite 7,5°C.

Durch fraktionierte Kristallisation wurde die Formmasse halbquantitativ in zwei unterschiedliche Bestandteile im Verhältnis von etwa 50 : 50 Gew.-% aufgeteilt. Davon hatte Polymer 1 folgende Daten:

VZ = 130 cm^3/g ; MFI (230/5) = 114 dg/min;
 M_w = 135 000 g/mol; M_w/M_n = 1,9; Schmelzpunkt 151°C, Halbwertsbreite 8,5°C, Kristallisationspeak 109°C, Halbwertsbreite 5,5°C.

Polymer 2 wurde folgendermaßen charakterisiert:

VZ = 136 cm^3/g ; MFI (230/5) = 100 dg/min;
 M_w = 142 500 g/mol; M_w/M_n = 2,2; Schmelzpunkt 135°C, Halbwertsbreite 7°C; Kristallisationspeak 97°C, Halbwertsbreite 6,5°C.

Beispiel 10

Es wurde verfahren wie in Beispiel 7, das Verhältnis der beiden verwendeten Metallocene wurde jedoch von 7,5 mg/2,5 mg auf 10,4 mg/1,8 mg geändert.

Die nach Extrusion erhaltene Formmasse hatte folgende Eigenschaften:

VZ = 192 cm^3/g ; MFI (230/5) = 30,4 dg/min;
 M_w = 241 500 g/mol; M_w/M_n = 2,3; Maximum des Schmelzbereichs bei 155°C, Halbwertsbreite 12°C, Breite in Viertelppeakhöhe 22,5°C, Kristallisation bei 113°C.

Beispiel 11

Es wurde verfahren wie in Beispiel 7, das Verhältnis der beiden verwendeten Metalloene wurde jedoch von 7,5 mg/2,5 mg auf 3,9 mg/5,2 mg geändert.

5

Die nach Extrusion erhaltene Formmasse hatte folgende Eigenschaften:

$$VZ = 197 \text{ cm}^3/\text{g}; \text{MFI (230/5)} = 28,9 \text{ dg/min};$$

$$M_w = 214\,000 \text{ g/mol}; M_w/M_n = 2,5; \text{Maximum des Schmelzbereichs } 158^\circ\text{C},$$

10 Breite in Viertelpiekhöhe 24°C , Kristallisation bei 116°C .

Beispiel 12

Es wurde verfahren wie in Beispiel 8, das Verhältnis der beiden verwendeten Metalloene wurde jedoch von 2,5 mg/95 mg auf 1,5 mg/125 mg geändert.

15

Die nach Extrusion untersuchte Formmasse wies folgende Eigenschaften auf:

$$VZ = 162 \text{ cm}^3/\text{g}; \text{MFI (230/5)} = 62 \text{ dg/min}; M_w = 198\,000 \text{ g/mol};$$

20 $M_w/M_n = 2,7$; Maximum des Schmelzbereichs 151°C , Schulter bei 135°C , Halbwertsbreite 16°C , Breite in Viertelpiekhöhe $32,5^\circ\text{C}$, Kristallisation bei 114°C .

Beispiel 13

25

Es wurde verfahren wie in Beispiel 8, das Verhältnis der beiden verwendeten Metalloene wurde jedoch von 2,5 mg/95 mg auf 3,6 mg/51,5 mg geändert.

Die nach Extrusion untersuchte Formmasse wies folgende Eigenschaften auf:

$$VZ = 187 \text{ cm}^3/\text{g}; \text{MFI (230/5)} = 37,1 \text{ dg/min};$$

30

$M_w = 209\,500 \text{ g/mol}; M_w/M_n = 2,9$; Maximum des Schmelzbereichs 157°C , Breite in Viertelpiekhöhe $27,5^\circ\text{C}$, Kristallisation bei 116°C .

Beispiel 14

5

Ein trockener 24 dm^3 -Reaktor wurde mit Propylen gespült, mit 10 Ndm^3 Wasserstoff, mit 12 dm^3 flüssigem Propylen und 32 cm^3 toluolischer Methylaluminioxanlösung (entsprechend 52 mmol Al , mittlerer Oligomerisierungsgrad war $n = 21$) befüllt. Der Inhalt wurde bei 30°C 15 Minuten mit 250 Upm gerührt.

10

Parallel dazu wurden $6,2 \text{ mg rac-Ethylen (2-methyl-1-indenyl)}_2\text{ZrCl}_2$ und $1,0 \text{ mg rac-Me}_2\text{Si(2-methyl-4-phenyl-1-indenyl)}_2\text{ZrCl}_2$ in 12 cm^3 toluolischer Methylaluminioxanlösung (20 mmol Al) gelöst und durch 15 minütiges Stehenlassen voraktiviert. Die Lösung wurde in den Reaktor gegeben und es wurde 1 h bei 60°C polymerisiert. Es wurden $2,05 \text{ kg Polypropylen}$ erhalten. Die durch Extrusion hergestellte Formmasse wies folgende Daten auf:

15

$$VZ = 285 \text{ cm}^3/\text{g}; \text{MFI (230/5)} = 7,5 \text{ dg/min};$$

20 $M_w = 395\,000 \text{ g/mol}, M_w/M_n = 3,3$; Maximum des Schmelzbereichs 159°C , Schulter bei 151°C , Halbwertsbreite 14°C , Breite in Viertelpiekhöhe $30,5^\circ\text{C}$, Kristallisation bei 116°C .

Beispiel 15

25

Es wurde verfahren wie in Beispiel 14, es wurde jedoch kein Wasserstoff verwendet, die Polymerisationstemperatur war 70°C und als Metalloene wurden $1,8 \text{ mg rac-Ethyliden(2-methyl-4,6-di-isopropyl-1-indenyl)}_2\text{ZrCl}_2$ und $2,5 \text{ mg rac-Me}_2\text{Si(2-methyl-4,5-benzindienyl)}_2\text{ZrCl}_2$ verwendet. Es wurden $2,07 \text{ kg Polymerpulver}$ erhalten. Die durch Extrusion hergestellte Formmasse wies folgende Daten auf:

30

VZ = 245 cm³/g; MFI (230/5) = 8,5 dg/min;

M_w = 296 500 g/mol; M_w/M_n = 2,9; Maximum des Schmelzbereichs 145°C, Halbwertsbreite 16,5°C, Breite in Viertelpackhöhe 25,5°C, Kristallisation bei 109°C.

5

Beispiel 16

Es wurde verfahren wie in Beispiel 15, als Metallocene wurden jedoch 5,0 mg Dimethylmethyl(9-fluorenyl)(cyclopentadienyl)ZrCl₂ und 5,0 mg

Phenyl(Methyl)methyl(9-fluorenyl)(cyclopentadienyl)ZrCl₂ verwendet. Es

wurden 1,63 kg Polypropylen erhalten, das nach Extrusion eine Formmasse mit folgenden Eigenschaften ergab:

10

VZ = 141 cm³/g; MFI (230/5) = 32,5 dg/min;

M_w = 125 500 g/mol, M_w/M_n = 2,5; Maximum des Schmelzbereichs bei 125 und 132°C, Halbwertsbreite 24,5°C, Breite in Viertelpackhöhe 41,5°C; Kristallisation bei 57°C und 75°C, Halbwertsbreite 31,5°C.

15

Beispiel 17

Ein trockener 24 dm³-Reaktor wurde mit Propylen gespült und mit 9,5 Ndm³

Wasserstoff und 12 dm³ flüssigem Propylen befüllt. Dann wurden 35 cm³

toluolische Methylaluminioxanlösung (entsprechend 52 mmol Al, mittlerer

Oligomerisierungsgrad n = 20) zugegeben. Parallel dazu wurden 6,5 mg

rac-Phenyl((Methyl)silyl(2-methyl-4,6-diisopropyl-1-indenyl))₂ZrCl₂ in

13,5 cm³ toluolischer Methylaluminioxanlösung (20 mmol Al) gelöst und durch 5-minütiges Stehenlassen voraktiviert.

25

Die Lösung wurde dann in den Reaktor gegeben und unter kontinuierlicher

Zugabe von 60 g Ethylen wurde 1 h bei 60°C polymerisiert. Es wurden 2,59 kg statistisches Copolymer erhalten. Der Ethylengehalt des Copolymers betrug

2,0 Gew.-%.

30

VZ = 503 cm³/g; M_w = 384 000 g/mol; M_w/M_n = 2,0; Schmelzpunkt = 139°C.

Eine zweite Polymerisation wurde in gleicher Weise, jedoch mit 5 Ndm³

Wasserstoff und ohne Ethylenzugabe durchgeführt. Als Metallocen wurden 2,5 mg rac-Dimethylsilyl(2-methyl-4-phenyl-1-indenyl)₂ZrCl₂ verwendet. Es wurden 1,71 kg Polypropylen erhalten.

VZ = 524 cm³/g, M_w = 448 000 g/mol, M_w/M_n = 2,0; Schmelzpunkt = 162°C.

5

Jeweils 1,5 kg der in den beiden Polymerisationen erhaltenen Polymeren wurden mit 6 g Pentaerythrityl-tetrakis[3(3,5-di-t-butyl-4-hydroxyphenyl)propionat] gegen chemischen Abbau unter Extrusionsbedingungen stabilisiert und in einem Doppelschneckenextruder ZSK 28 (Fa. Werner und Pfleiderer) extrudiert und anschließend granuliert. Die Temperaturen in den Heizzonen waren 150°C (Einzug), 250°C, 270°C, 270°C und 270°C (Düsenplatte), die Masstemperatur war 285°C, die Extruderschnecken rotierten mit 150 Upm.

10

15

Die so hergestellte Formmasse wies folgende Eigenschaften auf:

VZ = 548 cm³/g; M_w = 424 000 g/mol; M_w/M_n = 2,5; Maximum des

Schmelzbereichs 158°C, Schulter bei 143°C, Halbwertsbreite 19,5°C, Breite in Viertelpackhöhe 35,5°C; Kristallisation bei 119°C, Halbwertsbreite 11,5°C.

20

25

Patentansprüche:

1. Polyolefinformmasse, die im DSC-Spektrum einen breiten, bimodalen oder multimodalen Schmelzbereich aufweist, wobei der Schmelzbereich bei Temperaturen zwischen 50 und 170°C liegt, das Maximum des Schmelzbereichs zwischen 120 und 160°C liegt und die Halbwertsbreite des Schmelzpeaks breiter als 10°C ist.
2. Polyolefinformmasse gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Halbwertsbreite des Kristallisationspeaks größer als 4°C ist und die in Viertelpeakhöhe ermittelte Breite beim Kristallisationspeak größer als 6°C ist.
3. Polyolefinformmasse gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie zusätzlich Nukleierungsmittel, Stabilisatoren, Antioxidantien, UV-Absorber, Lichtschutzmittel, Metalldesaktivatoren, Radikalfänger, Füllstoffe und Verstärkungsmittel, Compatibilizer, Weichmacher, Gleitmittel, Emulgatoren, Pigmente, optische Auffeller, Flammenschutzmittel, Antistatika oder Treibmittel enthält.

20

4. Verfahren zur Herstellung der Polyolefinformmasse gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, durch Mischen von mindestens zwei Polyolefinen mit unterschiedlichem Schmelzpunkt, wobei die Schmelzpunkte um mindestens 5°C differieren müssen, die Viskositätszahlen über $VZ = 10 \text{ cm}^3/\text{g}$ liegen und die Molmassen M_w größer als 5000 g/mol sind.

25

5. Verfahren zur Herstellung der Polyolefinformmasse gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, durch direkte Polymerisation oder Copolymerisation von mindestens zwei Polyolefinen mit unterschiedlichem Schmelzpunkt, wobei die Schmelzpunkte um mindestens 5°C differieren müssen.

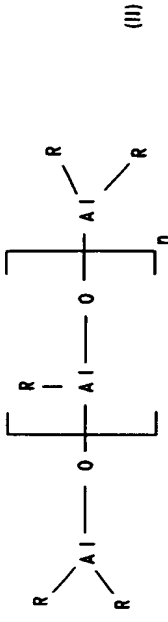
30

6. Verfahren gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Olefine die Formel $R^0CH=CHR^0$ haben, worin R^0 und R^0 gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom oder einen Alkylrest mit 1 bis 14 C-Atomen bedeuten, oder R^0 und R^0 mit den sie verbindenden Atomen einen Ring bilden können, bei einer Temperatur von -60 bis 200°C, bei einem Druck von 0,5 bis 100 bar, in Lösung, in Suspension oder in der Gasphase, in Gegenwart eines Katalysators polymerisiert werden,

5

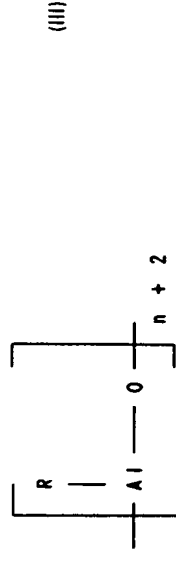
wobei der Katalysator aus mindestens zwei Übergangsmetallkomponenten (Metallocenen) und einem Aluminooxan der Formel II

10



15

für den linearen Typ und/oder der Formel III



20

für den cyclischen Typ, wobei in den Formeln II und III die Reste R gleich oder verschieden sein können und eine C_1-C_6 -Alkylgruppe, eine C_1-C_6 -Fluoralkylgruppe, eine C_6-C_{18} -Arylgruppe, eine C_6-C_{18} -Fluorarylgruppe oder Wasserstoff bedeuten und n eine ganze Zahl von 0 bis 50 ist, besteht und zusätzlich eine Verbindung AlR_3 enthalten kann,

25

wobei als Übergangsmetallkomponente mindestens zwei Metallocene der Formel I verwendet werden:

30

wobei

R^{11} , R^{12} und R^{13} gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C_1-C_{10} -Alkylgruppe, eine C_1-C_{10} -Fluoralkylgruppe, eine C_6-C_{10} -Arylgruppe, eine C_6-C_{10} -Fluorarylgruppe, eine C_1-C_{10} -Alkoxygruppe, eine C_2-C_{10} -Alkenylgruppe, eine C_7-C_{40} -Arylalkylgruppe, eine C_8-C_{40} -Arylalkenylgruppe, eine C_7-C_{40} -Alkylarylgruppe bedeuten oder R^{11} und R^{12} oder R^{11} und R^{13} jeweils mit den sie verbindenden Atomen einen Ring bilden und

M^2 Silizium, Germanium oder Zinn ist,

R^8 und R^9 gleich oder verschieden sind und die für R^{11} genannte Bedeutung haben,

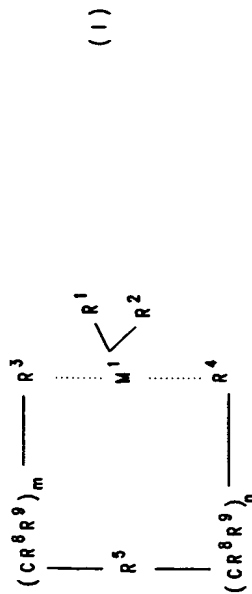
m und n gleich oder verschieden sind und null, 1 oder 2 sind, wobei m plus n null, 1 oder 2 ist.

7. Verfahren gemäß Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß

M^1 Zr oder Hf ist,

R^1 und R^2 gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, eine C_1-C_3 -Alkylgruppe, eine C_1-C_3 -Alkoxygruppe, eine C_6-C_8 -Arylgruppe, eine C_6-C_8 -Aryloxygruppe, eine C_2-C_4 -Alkenylgruppe, eine C_7-C_{10} -Arylalkylgruppe, eine C_7-C_{12} -Alkylarylgruppe, eine C_8-C_{12} -Arylalkenylgruppe oder Chlor bedeuten,

R^3 und R^4 gleiche oder verschiedene ein- oder mehrkernige, unsubstituierte oder substituierte Kohlenwasserstoffreste sind, welche mit dem Metallatom M^1 eine Sandwichstruktur bilden können,

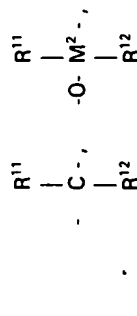
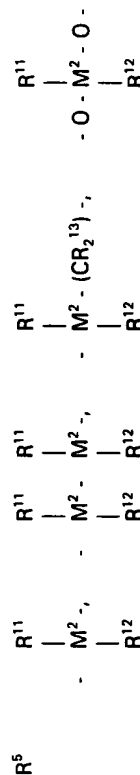


worin

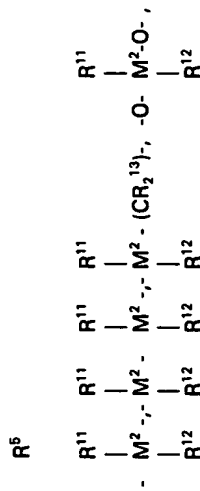
10 M^1 Zr, Hf oder Ti bedeutet,

R^1 und R^2 gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, eine C_1-C_{10} -Alkylgruppe, eine C_1-C_{10} -Alkoxygruppe, eine C_6-C_{10} -Arylgruppe, eine C_6-C_{10} -Fluoralkylgruppe, eine C_1-C_{10} -Alkoxygruppe, eine C_2-C_{10} -Alkenylgruppe, eine C_7-C_{40} -Arylalkylgruppe, eine C_7-C_{40} -Alkylarylgruppe, eine C_8-C_{40} -Arylalkenylgruppe oder ein Halogenatom bedeuten,

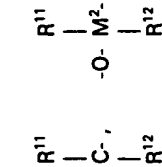
R^3 und R^4 gleich oder verschieden sind, und einen ein- oder mehrkernigen, unsubstituierten oder substituierten Kohlenwasserstoffrest, welcher mit dem Metallatom M^1 eine Sandwichstruktur bilden kann, bedeuten,



$= BR^{11}$, $= AIR^{11}$, $-Ge-$, $-Sn-$, $-O-$, $-S-$, $=SO$, $=SO_2$, $=NR^{11}$, $=CO$, $=PR^{11}$ oder $=P(O)R^{11}$ ist,



5



10



15

$= BR^{11}$, $= AlR^{11}$, $-Ge-$, $-Sn-$, $-O-$, $-S-$, $=SO$, $=SO_2$, $=NR^{11}$, $=CO$, $=PR^{11}$
 oder $=P(O)R^{11}$ ist, wobei R^{11} , R^{12} und R^{13} gleich oder verschieden sind
 und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C_1-C_4 -Alkylgruppe, eine
 CF_3 -Gruppe, eine C_6-C_8 -Arylgruppe, eine Pentafluorphenylgruppe, eine
 C_1-C_4 -Alkoxygruppe, eine C_2-C_4 -Alkenylgruppe, eine C_7-C_{10} -
 Arylalkylgruppe, eine C_6-C_{12} -Arylalkenylgruppe oder eine C_7-C_{12} -
 Alkylarylgruppe bedeuten, oder R^{11} und R^{12} oder R^{11} und R^{13} jeweils
 zusammen mit den sie verbindenden Atomen einen Ring bilden und

25

M^2 Silizium oder Germanium ist,

R^8 und R^9 gleich oder verschieden sind und die für R^{11} genannte
Bedeutung haben,

m und n gleich oder verschieden sind und null oder 1 bedeuten, wobei
 m plus n null oder 1 ist.

30

8. Verfahren gemäß Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, daß

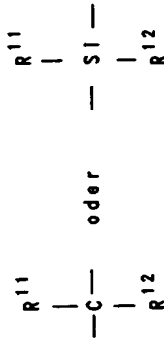
M^1 Zirkon oder Hafnium ist, R^1 und R^2 gleich sind und Methyl oder Chlor
bedeuten,

35

R^4 und R^3 Indenyl, Cyclopentadienyl oder Fluorenyl bedeuten, wobei diese
 Liganden noch zusätzliche Substituenten in der Bedeutung von R^{11} , R^{12}
 und R^{13} tragen können, wobei die Substituenten unterschiedlich sein
 können und durch sie verbindene Atome auch Ringe bilden können,

5

R^5 einen Rest



10

bedeutet und n plus m null oder 1 bedeuten.

9. Verwendung der Formmasse gemäß einem oder mehreren der Ansprüche
1 bis 3 zur Herstellung von Formkörpern.

15

10. Formkörper, herstellbar aus einer Formmasse gemäß einem oder mehreren
der Ansprüche 1 bis 3.

20